

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

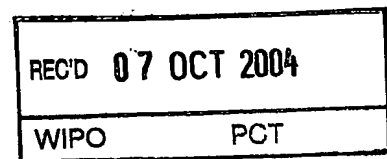
13.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月15日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-197385  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-197385]



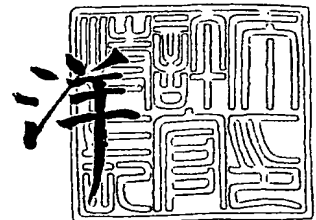
出願人 イビデン株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3085680

【書類名】 特許願

【整理番号】 IB901

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 大野 一茂

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 国枝 雅文

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100123917

【弁理士】

【氏名又は名称】 重平 和信

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0309358

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、  
長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】 前記貫通孔の端部のいずれか一方が目封じされてなることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 3】 前記無機繊維に触媒が担持されている請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を浄化する目的等に用いられるハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが問題となっている。従来、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して排気ガスを浄化するために、種々のフィルタが提案されており、ハニカム構造を有するフィルタも知られている。

【0003】

図 4 は、ハニカム構造を有するフィルタの一例を模式的に示す斜視図である。  
ハニカムフィルタ 60 は、炭化珪素等からなるハニカム構造体であり、ハニカムフィルタ 60 では、四角柱状の多孔質セラミック部材 70 が接着剤として機能するシール材層 64 を介して複数結束されてセラミックブロック 65 を構成し、このセラミックブロックの周囲にも、シール材層 63 が形成されている。

## 【0004】

図5は、図4に示したハニカムフィルタ60を構成する多孔質セラミック部材70を模式的に示す斜視図である。

多孔質セラミック部材70は、ハニカム構造を有しており、長手方向に多数並設された貫通孔71同士を隔てる隔壁73がフィルタとして機能するようになっている。

## 【0005】

即ち、多孔質セラミック部材70に形成された貫通孔71は、図5(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材72により目封じされ、一の貫通孔71に流入した排気ガスは、必ず貫通孔71を隔てる隔壁73を通過した後、他の貫通孔71から流出するようになっている。

## 【0006】

なお、外周に設けられたシール材層63は、ハニカムフィルタ60を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック65の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられている。

## 【0007】

このような構成のハニカムフィルタ60が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカムフィルタ60を通過する際に隔壁73により捕捉され、排気ガスが浄化される。

## 【0008】

また、ハニカム構造を有するフィルタとしては、複数の多孔質セラミック部材が結束されたもの以外に、全体がコーージェライト等からなる一のセラミックで一体として形成されたもの、コルゲート法により金属製のシートをロール状に巻き取って形成されたもの等が知られている。

## 【0009】

さらに、このようなハニカム構造を有するフィルタでは、フィルタとして機能する部分（貫通孔等）に排気ガスを浄化させるための触媒を付着させることにより、CO、HC、NO<sub>x</sub>等の排気ガス中の有害な成分を浄化することが可能になるとともに、触媒に付着したパーティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下さ

せることができ、これにより、パティキュレート低温で燃焼させることができる。

#### 【0010】

触媒を付与したハニカム構造を有するフィルタとしては、図4に示したような構造を有する炭化珪素、コージェライト等の耐火性粒子からなる多孔質ハニカム構造体が広く用いられている（例えば、特許文献1参照）。また、アルミナ、シリカ、ムライト等からなる無機繊維を含有する混合物を押出成形して製造したハニカム構造体や、無機繊維からなる無機シートを抄造し、これをコルゲート加工して製造したハニカム構造体も知られている（例えば、特許文献2、3参照）。

#### 【0011】

上述したようなパティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させる触媒を用いたフィルタでは効率よく反応を引き起こさせるために、パティキュレートと触媒との反応サイトを増加させることが好ましい。その方策としては、ハニカム構造体を構成する壁部の気孔率を大きくし、オープンポアからなる気孔を多く存在させ、パティキュレートを壁内部にある触媒とも接触させることが最も有効であると考えられる。

#### 【0012】

しかしながら、上述したようなフィルタで上記方策を用いると、フィルタの強度は低いものとなる。特に特許文献1に記載されているようなフィルタでは、フィルタの強度が非常に低いものになってしまう。そのため、これらのフィルタでは捕集したパティキュレートの燃焼除去（以下、再生処理という）を行う際、パティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向に大きな温度差が生じ、それによる熱応力に起因して容易にフィルタにクラック等の損傷が発生する。その結果、上述したようなフィルタでは、フィルタとしての機能を失ってしまうという問題があった。

#### 【0013】

また、エンジンから排出する排気熱を再生処理及び浄化に有効利用するために、フィルタをエンジン直下に配置することが望ましいが、そのスペースは非常に限られたものである。そのため、フィルタには複雑な形状にも対応することが必要

であるが、従来のフィルタでは、複雑な形状に対応することが非常に困難であった。

【0014】

【特許文献1】

特開平6-182228号公報

【特許文献2】

特開平4-2673号公報

【特許文献3】

特開2001-252529号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、高気孔率であっても、再生処理時のフィルタ長手方向の温度差による熱応力を緩和することが可能で、クラック等の損傷が発生しにくく、複雑な形状にも対応可能なハニカム構造体を提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明は、主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、

長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とするハニカム構造体である。

以下、本発明のハニカム構造体について説明する。

【0017】

本発明のハニカム構造体では、長手方向に複数の貫通孔が並設されることとなるが、上記複数の貫通孔は、両端が目封じされていない通常の貫通孔のみから構成されていてもよく、いずれか一端が目封じされた貫通孔（以下、有底孔という）を含んで構成されていてもよい。

上記複数の貫通孔が通常の貫通孔のみから構成されている場合には、本発明のハニカム構造体は、パティキュレートを捕集するフィルタとして機能しないが、貫

通孔等に触媒を付着させることにより、有害ガスの浄化装置として機能する。

一方、上記複数の貫通孔がいずれか一端が目封じされた有底孔を含んで構成されている場合には、本発明のハニカム構造体は、パティキュレートを捕集するフィルタとして機能し、さらに、貫通孔等に触媒を付着させている場合には、パティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能する。

#### 【0018】

以下においては、主に、パティキュレートを捕集するフィルタ及び有害ガスの浄化装置として機能するハニカム構造体について説明するが、上述したように、本発明のハニカム構造体は、単にパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するものであってもよく、単に有害ガスの浄化装置として機能するものであってもよい。

#### 【0019】

本発明のハニカム構造体は、主な構成材料として無機繊維を用いているため、十分な強度を有する高気孔率のハニカム構造体を実現することができる。そのため、圧力損失を低くすることができるとともに、パティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増え、パティキュレートの燃焼を容易に行うことができる。さらに、熱容量が小さいため、内燃機関から排出される排気熱によって、早期に触媒の活性温度まで上昇させることができる。特に、フィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いる場合に優位であると考えられる。

#### 【0020】

また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなることがあるが、本発明のハニカム構造体は長手方向に積層してなるので、容易に、また材料の無駄がなく対応することが可能である。

#### 【0021】

また、再生処理等の際にパティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向には大きな温度差が生じ、それによってフィルタに大きな熱応力がかかるが本発明のハニカム構造体は長手方向に積層されてなるので、フィルタ全体に大き



な温度差が生じて、それぞれのユニットあたりに生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいためにクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。特に上述したような複雑な形状のフィルタでは形状上、熱応力に対して非常に弱くなるが、本発明のハニカム構造体では複雑な形状であっても、上記の理由でクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。

#### 【0022】

さらに、本発明のハニカム構造体は成形前に構成材料である無機繊維に触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。また、長手方向に積層されてなるため、長手方向に対する触媒の分散度及び触媒種を用途にあわせて自由に組み合わせ積層することが可能である。その結果、本発明のハニカム構造体は、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

#### 【0023】

本発明のハニカム構造体は、異なるユニットを交互にもしくはランダムに積層することでハニカム構造体の壁部の表面に凹凸を容易に形成することができる。そして、壁部の表面に凹凸を形成することにより、ろ過面積が増加し、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低下させることができると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れが乱流となり、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力によるクラック等の損傷を防止することができると考えられる。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

実施の形態に係るハニカム構造体は、いずれか一端が目封じされた多数の貫通孔（以下、有底孔ともいう）が壁部を隔てて長手方向に並設され、フィルタとして機能するように構成された柱状のハニカム構造体であって、長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とする。

#### 【0025】

本発明のハニカム構造体は、主に無機繊維からなる。

上記無機繊維の材質としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ

、シリカ等の酸化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

上記無機繊維の繊維長の望ましい下限値は、0.1 mm、望ましい上限値は、100 mm、より望ましい下限値は、0.5 mm、より望ましい上限値は、50 mmである。また、上記無機繊維の繊維径の望ましい下限値は、1  $\mu$ m、望ましい上限値は、30  $\mu$ m、より望ましい下限値は、2  $\mu$ m、より望ましい上限値は、10  $\mu$ mである。

#### 【0027】

上記ハニカム構造体は、上記無機繊維のほかに、一定の形状を維持するためにこれらの無機繊維同士を結合するバインダを含んでもよい。

上記バインダとしては特に限定されず、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラス、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等を挙げることができる。

#### 【0028】

上記バインダを含む場合、その含有量の望ましい下限値は、5 wt%、望ましい上限値は、50 wt%であり、より望ましい下限値は、10 wt%、より望ましい上限値は、40 wt%である。

#### 【0029】

上記ハニカム構造体のみかけの密度の望ましい下限値は、0.05 g/cm<sup>3</sup>、望ましい上限値は、1.00 g/cm<sup>3</sup>、より望ましい下限値は、0.10 g/cm<sup>3</sup>、より望ましい上限値は、0.50 g/cm<sup>3</sup>である。

また、上記ハニカム構造体の気孔率の望ましい下限値は、60容量%、望ましい上限値は、98容量%、より望ましい下限値は、80容量%、より望ましい上限値は、95容量%である。

なお、みかけの密度や気孔率は、例えば、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

## 【0030】

本発明のハニカム構造体を構成する無機繊維には、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属からなる触媒が担持されていてもよい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表1族）、アルカリ土類金属（元素周期表2族）、希土類元素（元素周期表3族）、遷移金属元素が加わることもある。

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカム構造体を用いたフィルタは、排気ガス中のパーティキュレートを捕集し、触媒により再生処理を行うことができるフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒コンバータとして機能することができる。

## 【0031】

上記貴金属からなる触媒が担持された本発明に係るハニカムフィルタは、従来公知の触媒付DPF（ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカムフィルタが触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

## 【0032】

上記ハニカム構造体は、無機粒子及び金属粒子を少量含んでいてもよい。上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物、酸化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等からなる無機粉末等を挙げることができる。金属粒子としては、例えば、金属シリコン、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0033】

次に、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

図1（a）は、本発明のハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、（b）は、そのA-A線断面図である。

## 【0034】

また、本発明のハニカム構造体は、図1に示したように、厚さが0.1～20mm程度のシート状物10aを積層して形成した積層体であり、長手方向に貫通孔11が重なり合うように、シート状物10aが積層されている。

ここで、貫通孔が重なり合うように積層されているとは、隣り合うシート状物に形成された貫通孔同士が連通するように形成されていることをいう。

#### 【0035】

上記シート状物は、抄造法等により容易に得ることができ、これを積層することにより積層体からなるハニカム構造体を得ることができるからである。積層体は、無機の接着材等により接着形成されていてもよく、単に物理的に積層されているのみであってもよい。

また、積層体を作製する際には、排気管に装着するためのケーシング（金属製の筒状体）に、直接、積層し、圧力を加えることにより、ハニカム構造体を構成することができる。シート状物の作成方法、積層方法等については、後述する。

#### 【0036】

ハニカム構造体10は、貫通孔のいずれか一端が目封じされた多数の有底孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設され、フィルタとして機能する円柱形状のものである。

すなわち、図1（b）に示したように、有底孔11は、排気ガスの入口側又は出口側に相当する端部のいずれかが目封じされ、一の有底孔11に流入した排気ガスは、必ず有底孔11を隔てる隔壁13を通過した後、他の有底孔11から流出し、フィルタとして機能するようになっている。

#### 【0037】

上記壁部の厚さの望ましい下限値は、0.2 mm、望ましい上限値は、10.0 mm、より望ましい下限値は、0.3 mm、より望ましい上限値は、6.0 mmである。

#### 【0038】

上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度の望ましい下限値は、0.16個/cm<sup>2</sup>（1.0個/in<sup>2</sup>）、望ましい上限値は、62個/cm<sup>2</sup>（400個/in<sup>2</sup>）、より望ましい下限値は、0.62個/cm<sup>2</sup>（4.0個/in<sup>2</sup>）、より望ましい上限値は、31個/cm<sup>2</sup>（200個/in<sup>2</sup>）である。

また、貫通孔の大きさは、1.4 mm×1.4 mm～16 mm×16 mmが望ま

しい。

#### 【0039】

図1に示したハニカム構造体10の形状は円柱状であるが、本発明のハニカム構造体は、円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の柱形状、大きさのものであってもよい。

#### 【0040】

また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなるが、本発明の場合、図6(a)に示すように、片側に凹部が形成された形状のフィルタ30や、図6(b)に示すように、両側に凹部が形成された形状のフィルタ40のような複雑な形状であっても、抄造シート30a、40aを長手方向に重ねることにより、容易に作製することができる。また、抄造シート30a、30bを長手方向に重ねるので、長手方向に曲がっている場合や長手方向に少しずつ変形していつている場合であっても、容易に作製することができるという大きな特徴を有する。

#### 【0041】

ハニカム構造体を用いたフィルタを再生させるとは、捕集したパーティキュレート を燃焼させることを意味するが、本発明のハニカム構造体を再生する方法としては、排気ガス流入側に設けた加熱手段によりハニカム構造体を加熱するような方式であってもよく、ハニカム構造体に酸化触媒を担持させ、この酸化触媒により排気ガス中の炭化水素等が酸化することによって発生する熱を利用することで、排気ガスの浄化と並行して再生を行う方式であってもよい。さらに、固体のパーティキュレートを直接酸化する触媒をフィルタに設ける方式やフィルタの上流側に設けた酸化触媒により $\text{NO}_x$ を酸化して $\text{NO}_2$ を生成し、その $\text{NO}_2$ を用いてパーティキュレートを酸化する方式であってもよい。

#### 【0042】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について、図2に基づいて説明する。

##### (1) 無機繊維への触媒付与工程

アルミナファイバ等の無機繊維を、例えば、Pt等の貴金属からなる触媒を担持した酸化物のスラリーに含浸した後引き上げ、加熱することにより、触媒が付着

した無機繊維を調製する。触媒を含むスラリーに無機繊維を含浸した後引き上げ、加熱することにより、直接、無機繊維に触媒を付着させてもよい。触媒の担持量は、0.01～1 g/無機繊維10 gが好ましい。触媒が担持されていないハニカム構造体を製造する際には、この工程は必要ない。

#### 【0043】

このように、本発明のハニカム構造体では、成形前に構成材料である無機繊維に直接触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。そのため、得られるハニカム構造体では、パティキュレーターの燃焼機能及び有害ガスの浄化機能を増大させることができる。なお、触媒の付与は、抄造シートを作製後に行ってもよい。

#### 【0044】

##### (2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、水1リットルに対し(1)の工程で得られた触媒を担持した無機繊維を5～100 gの割合で分散させ、そのほかにシリカゾル等の無機バインダを無機繊維100重量部に対して10～40重量部、アクリルラテックス等の有機バインダを1～10重量部の割合で添加し、さらに、必要により、硫酸アルミニウム等の凝結剤、ポリアクリルアミド等の凝集剤を少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製する。

#### 【0045】

上記有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

#### 【0046】

##### (3) 抄造工程

(2)で得られたスラリーを、所定形状の穴が互いに所定の間隔で形成された穴開きメッシュにより抄き、得られたものを100～200℃程度の温度で乾燥することにより、図2(a)に示すような、所定厚さの抄造シート10aを得る。抄造シート10aの厚さは、0.1～20 mmが望ましい。

本発明では、例えば、所定形状の穴が市松模様形成されているメッシュを用いることにより、両端部用の抄造シート 10b を得ることができる。すなわち、この抄造シートを数枚両端部に用いれば、貫通孔を形成した後、両端部の所定の貫通孔を塞ぐという工程を行うことなく、フィルタとして機能するハニカム構造体を得ることができる。

#### 【0047】

##### (4) 積層工程

図2(b)に示すように、片側に抑え用の金具を有する円筒状のケーシング 23 を用い、まず、ケーシング 23 内に、両端部用の抄造シート 10b を数枚積層した後、内部用の抄造シート 10a を所定枚数積層する。そして、最後に、両端部用の抄造シート 10b を数枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、キャニングまで完了したハニカム構造体を作製することができる。もちろん、この工程では、貫通孔が重なり合うように、抄造シート 10a、10b を積層する。

#### 【0048】

本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図3は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

#### 【0049】

図3に示したように、排気ガス浄化装置 200 では、本発明のハニカム構造体 20 の外方をケーシング 23 が覆っており、ケーシング 23 の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管 24 が接続されており、ケーシング 23 の他端部には、外部に連結された排出管 25 が接続されている。なお、図3中、矢印は排気ガスの流れを示している。

#### 【0050】

このような構成からなる排気ガス浄化装置 200 では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管 24 を通ってケーシング 23 内に導入され、ハニカム構造体 20 の貫通孔から壁部（隔壁）を通過してこの壁部（隔壁）でパテ

ィキュレートが捕集されて浄化された後、排出管 25 を通って外部へ排出されることとなる。

#### 【0051】

そして、ハニカム構造体 20 の壁部（隔壁）に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、上述した手段によってハニカム構造体 20 の再生処理を行う。

#### 【0052】

本発明のハニカム構造体が、このように単に、抄造シートを物理的に積層しているのみであると、このハニカム構造体を上記排気通路に配設した際、このハニカム構造体にある程度の温度分布が発生しても、一枚の抄造シートの温度分布は小さく、クラック等が発生しにくい。

#### 【0053】

また、上記抄造により、上記無機繊維は、抄造シートの主面にほぼ平行に配向し、積層体を作製した際には、上記無機繊維は、貫通孔の形成方向に対して水平な面に比べて貫通孔の形成方向に対して垂直な面に沿ってより多く配向している。従って、排気ガスがハニカム構造体の壁部を透過しやすくなる結果、初期の圧力損失を低減することができるとともに、パティキュレートを壁内部により深層ろ過しやすくなり、壁部表面でケーキ層が形成されることを抑制して、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。

#### 【0054】

また、排気ガスが無機繊維の配向方向に平行に流れる割合が多くなるために、パティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増加し、パティキュレートが燃焼しやすくなる。

#### 【0055】

また、穴の寸法が異なる抄造シートを作製し、これらを積層していけば、有底孔が凹凸を形成し、その表面積が大きな有底孔を形成することができる。従って、ろ過面積が大きくなり、パティキュレートを捕集した際の圧力損失を低くすることが可能となる。穴の形状については特に四角形に限定されず、三角形、六角形、八角形、十二角形、円形、楕円形等の任意の形状であってよい。



## 【0056】

## 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

## 【0057】

## (実施例1)

## (1) 無機繊維への触媒付与工程

アルミナファイバ(平均繊維径:  $5\mu\text{m}$ 、平均繊維長:  $0.3\text{mm}$ )を、Ptを担持したアルミナスラリー(Pt濃度:  $5\text{wt}\%$ )に2分間含浸した後、 $500^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより、触媒が付着したアルミナファイバを調製した。Ptの担持量は、 $0.24\text{g}/\text{アルミナ}10\text{g}$ であった。

## 【0058】

## (2) 抄造用スラリーの調製工程

次に、(1)の工程で得られたアルミナファイバを水1リットルに対して10gの割合で分散させ、そのほかに無機バインダとして、シリカゾルをファイバに対して $5\text{wt}\%$ 、有機バインダとしてアクリルラテックスを $3\text{wt}\%$ の割合で添加した。さらに、凝結剤として硫酸アルミニウム、凝集剤としてポリアクリルアミドを、ともに少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製した。

## 【0059】

## (3) 抄造工程

(2)で得られたスラリーを、 $4.5\text{mm}\times 4.5\text{mm}$ の穴が互いに $2\text{mm}$ の間隔でほぼ全面に形成された直径 $143.8\text{mm}$ の穴開きメッシュにより抄き、得られたものを $150^{\circ}\text{C}$ で乾燥することにより、 $4.5\text{mm}\times 4.5\text{mm}$ の穴が互いに $2\text{mm}$ の間隔で全面に形成された $1\text{mm}$ の厚さの抄造シートA<sub>1</sub>を得た。

また、両端部用のシートを得るため、 $4.5\text{mm}\times 4.5\text{mm}$ の穴が市松模様形成されているメッシュを用い、同様に抄造、乾燥を行うことにより、 $4.5\text{mm}\times 4.5\text{mm}$ の穴が市松模様で形成された抄造シートBを得た。

## 【0060】

## (4) 積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、抄造シートBを3枚積層した後、抄造シートA<sub>1</sub>を150枚積層し、最後に抄造シート3枚を積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、その長さが150mmの積層体からなるハニカム構造体を得た。このハニカム構造体のPtの担持量は、5g/lであった。

なお、この工程では、貫通孔が重なり合うように、各シートを積層した。

#### 【0061】

（実施例2、3）

Pt触媒の担持量を0.1g/アルミナ10g（実施例2）、0.15g/アルミナ10g（実施例3）としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。実施例2に係るハニカム構造体のPtの担持量は、2g/lであり、実施例3に係るハニカム構造体のPtの担持量は、3g/lであった。

#### 【0062】

（実施例4、5）

アルミナファイバの繊維長を10mm（実施例4）、50mm（実施例5）としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

#### 【0063】

（実施例6、7）

アルミナファイバの代わりに、シリカーアルミナファイバ（平均繊維径：3μm、平均繊維長：1.0mm、実施例6）、シリカーアルミナファイバ（平均繊維径：3μm、平均繊維長：20mm、実施例7）を用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

#### 【0064】

（実施例8）

抄造シートA<sub>1</sub>と同形状で、厚さが2mmの抄造シートA<sub>2</sub>を用い、積層する抄造シートA<sub>2</sub>を75枚としたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

#### 【0065】

## (実施例 9)

抄造シート A<sub>1</sub> と同形状で、厚さが 15 mm の抄造シート A<sub>3</sub> を用い、積層する抄造シート A<sub>3</sub> を 10 枚としたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を得た。

## 【0066】

## (実施例 10)

実施例 1 と同様の抄造シート A<sub>1</sub> を 75 枚作製するとともに、穴の大きさを 4.0 mm × 4.0 mm とした以外は抄造シート A<sub>1</sub> と同様の抄造シート A<sub>4</sub> を 75 枚作製し、これらを交互に積層した以外は、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を得た。

## 【0067】

## (実施例 11)

実施例 1 と同様の抄造シート A<sub>1</sub> を 75 枚作製するとともに、穴の大きさを 3.5 mm × 3.5 mm とした以外は抄造シート A<sub>1</sub> と同様の抄造シート A<sub>5</sub> を 75 枚作製し、これらを交互に積層した以外は、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を得た。

## 【0068】

## (比較例 1)

実施例 1 と同様に、(1) 無機繊維への触媒付与工程、(2) 抄造用スラリーの調製工程を行い、次に、穴の開いていない 144 mm × 150 mm のメッシュにより抄き、得られたものを 150℃ で乾燥することにより、144 mm × 150 mm × 2 mm の抄造シート C を得た。また、抄造シート C を 144 mm × 4.5 mm × 2 mm に切り出すことにより、抄造シート D を作製した。

## 【0069】

## (4) 積層工程

抄造シート D を、144 mm × 2 mm の面が接するようにして、抄造シート C の表面に 4.5 mm 間隔で無機接着剤により接着して貼り付け、144 mm × 150 mm × 6.5 mm の積層用シートを作製した。さらに、この積層用シートを無機接着剤により接着して積層し、144 mm × 150 mm × 145 mm の四角柱

形状のハニカム構造体を作製した。

この後、最終的に直径143.8mmの円柱形状になるように外周の切削加工及び外周に無機接着剤を用いてシール材塗布を行うことで、4.5mm×4.5mmの貫通孔が形成された円柱形状のハニカム構造体を得た。

次に、一端に抑え用の金具が取り付けられたケーシング（円筒状の金属容器）内に、抄造シートBを3枚積層した後、得られた円柱形状のハニカム構造体を押しこみ、さらに抄造シートBを3枚積層し、最後に、ケーシングの他端に、抑え用の金具を取り付けて固定することにより、直径143.8mm、長さ150mmのハニカム構造体を得た。

#### 【0070】

（比較例2）

（1）平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末20重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダ（メチルセルロース）を5重量部、水を10重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、その大きさが33mm×33mm×150mmで、貫通孔の数が3.1個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが2mmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0071】

（2）繊維長0.2mmのアルミナファイバ19.6重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子67.8重量%、シリカゾル10.1重量%及びカルボキシメチルセルロース2.5重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が141.8mmの円柱形状のセラミックブロックを作製した。

## 【0072】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバ（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu$ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

## 【0073】

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、円柱形状のハニカム構造体を製造した。その後、従来からの方法（Ptを担持したアルミナスラリーにハニカム構造体を浸漬する方法）によりこのハニカム構造体にPtを5g/l付着させた。

## 【0074】

（比較例3）

（1）アルミナファイバ（平均繊維径：5 $\mu$ m、平均繊維長：0.3mm）65重量%と、シリカゾル30重量%、有機バインダ（メチルセルロース）を3重量部、可塑剤と潤滑剤とをそれぞれ1%加えて混合及び混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1200℃、3時間で焼成を行うことにより、その大きさが直径143.8mm×長さ150mmで、貫通孔の数が3.1個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが2mmのハニカム構造体を製造した。

（2）その後、従来からの方法（Ptを担持したアルミナスラリーにハニカム構造体を浸漬する方法）によりこのハニカム構造体にPtを5g/l付着させた。

## 【0075】

（評価方法）

①再生処理に関する観察

触媒を担持していないほかは、実施例及び比較例と同様のハニカム構造体を製造し、各実施例及び比較例に係るハニカム構造体をフィルタとしてエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とした。そして、上記エンジンを回転数  $3000 \text{ min}^{-1}$ 、トルク  $50 \text{ Nm}$  でフィルタに  $8 \text{ g/l}$  のパティキュレートが捕集されるまで運転し、その後、パティキュレートを燃焼させる再生処理を施した。ここで、実施例 1～11 のハニカム構造体では、再生時におけるフィルタ内の温度を排気ガス流入側から  $20 \text{ mm}$  の箇所にあるシートの前後と、排気ガス流出側から  $20 \text{ mm}$  の箇所にあるシートの前後とで測定した。そして、それぞれの箇所でのシート 1 枚当たりの長手方向に生じる温度差を算出した。また、比較例 1～3 のハニカム構造体では排気ガス流入側から  $20 \text{ mm}$  の箇所と排気ガス流出側から  $20 \text{ mm}$  の箇所で温度を測定した。そして、ハニカム構造体の長手方向に生じる温度差を算出した。

#### 【0076】

さらに、上述した  $8 \text{ g/l}$  のパティキュレートの捕集と再生処理とを 100 回繰り返し、その後、ハニカム構造体を長手方向に垂直な面で切断し、クラックの発生の有無を走査型電子顕微鏡写真 (SEM) で観察した。

#### 【0077】

##### ②圧力損失の増加に関する観察

各実施例及び比較例に係るフィルタをエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数  $1200 \text{ min}^{-1}$ 、トルク  $10 \text{ Nm}$  で 10 分間運転し、パティキュレート捕集前の初期圧力損失と、パティキュレートが  $6 \text{ g/l}$  捕集されたときの圧力損失を測定した。

#### 【0078】

##### ③ハニカム構造体の気孔率

ハニカム構造体の気孔率を重量気孔率測定法により測定した。

製造条件及び評価結果を表 1、2 に示す。

#### 【0079】

【表1】

	無機繊維材料	平均繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	平均繊維長 (mm)
実施例1	アルミナ	5	0.3
実施例2	アルミナ	5	0.3
実施例3	アルミナ	5	0.3
実施例4	アルミナ	5	10
実施例5	アルミナ	5	50
実施例6	シリカーアルミナ	3	1.0
実施例7	シリカーアルミナ	3	20
実施例8	アルミナ	5	0.3
実施例9	アルミナ	5	0.3
実施例10	アルミナ	5	0.3
実施例11	アルミナ	5	0.3
比較例1	アルミナ	5	0.3
比較例2	—	— — —	— — —
比較例3	アルミナ	5	0.3

【0080】

【表2】

	再生時のハニカム構造体に生じる温度差		クラックの有無	圧力損失(kPa)		気孔率 (%)
	排気ガス流入側から20mmの箇所のシート1枚に生じる温度差(°C)	排気ガス流出側から20mmの箇所のシート1枚に生じる温度差(°C)		初期圧損	6g/l捕集後圧損	
実施例1	1	2	無	10.3	21.9	90
実施例2	1	2	無	10.3	23.1	92
実施例3	1	2	無	10.3	23.4	87
実施例4	1	2	無	8.6	19.6	85
実施例5	1	2	無	7.2	18.2	89
実施例6	1	2	無	9.1	20.1	88
実施例7	1	2	無	8.8	19.8	90
実施例8	2	5	無	10.4	22.4	84
実施例9	2	5	無	10.7	22.7	85
実施例10	15	25	無	11.2	20.1	88
実施例11	15	25	無	12.1	19.7	89
比較例1	190		有	11.4	29.4	87
比較例2	170		有	15.7	40.0	45
比較例3	195		有	11.6	30.1	85

注) 比較例1~3では、排気ガス流入側及び排気ガス流出側からそれぞれ20mmの箇所の温度を測定し、両者の温度差を算出して再生時のハニカム構造体に生じる温度差とした。

【0081】

表2に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体では、再生時におけるシート状物1枚あたりに生じる温度差は1～25℃であった。

これに対して、比較例に係るハニカム構造体では、再生時におけるハニカム構造体に生じる温度差は170～195℃であった。

#### 【0082】

そのため、表2にも示したように、比較例に係るハニカム構造体では、再生処理後にクラックが観察されたのに対し、実施例に係るハニカム構造体では、再生処理後にもクラックは観察されなかった。

#### 【0083】

また、実施例に係るハニカム構造体では、セラミック粒子を焼成して製造したハニカム構造体（比較例2）に比べて、気孔率を高くすることができたので、初期圧力損失、及び、パティキュレート捕集時の圧力損失が低くなっていた。

#### 【0084】

また、実施例10、11に係るハニカム構造体では、壁部の表面に凹凸が形成されており、このようなハニカム構造体では、パティキュレート捕集後の圧力損失が低くなることが明らかとなった。

#### 【0085】

##### 【発明の効果】

本発明のハニカム構造体は、主な構成材料として無機繊維を用いているため、十分な強度を有する高気孔率のハニカム構造体を実現することができる。そのため、圧力損失を低くすることができるとともに、パティキュレートが無機繊維に付着した触媒と接触する機会が増え、パティキュレートの燃焼を容易に行うことができる。さらに、熱容量が小さいため、内燃機関から排出される排気熱によって、早期に触媒の活性温度まで上昇させることができる。特に、フィルタをエンジン直下に配置し、その排気熱を有効に利用する形態で用いる場合に優位であると考えられる。

#### 【0086】

また、エンジン直下に配置する場合には、フィルタのスペースは非常に限られ、フィルタの形状も複雑なものとなることがあるが、本発明のハニカム構造体は長



手方向に積層してなるので、容易に、また材料の無駄がなく対応することが可能である。

#### 【0087】

また、再生処理等の際にパーティキュレートの燃焼にともなって、フィルタの長手方向には大きな温度差が生じ、それによってフィルタに大きな熱応力がかかるが本発明のハニカム構造体は長手方向に積層されてなるので、フィルタ全体には大きな温度差が生じて、それぞれのユニットあたりに生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいためにクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。特に上述したような複雑な形状のフィルタでは形状上、熱応力に対して非常に弱くなるが、本発明のハニカム構造体では複雑な形状であっても、上記の理由でクラック等の損傷が非常に発生しにくいと考えられる。

#### 【0088】

さらに、本発明のハニカム構造体は成形前に構成材料である無機繊維に触媒を付与することができるため、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。また、長手方向に積層されてなるため、長手方向に対する触媒の分散度及び触媒種を用途にあわせて自由に組み合わせ積層することが可能である。その結果、本発明のハニカム構造体は、再生処理及び有害ガスの浄化機能を増大させることができると考えられる。

#### 【0089】

本発明のハニカム構造体は、異なるユニットを交互にもしくはランダムに積層することでハニカム構造体の壁部の表面に凹凸を容易に形成することができる。そして、壁部の表面に凹凸を形成することにより、ろ過面積が増加し、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低下させることができると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れが乱流となり、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力によるクラック等の損傷を防止することができると考えられる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

(a) は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b) は、(a) に示すハニカム構造体のA-A線断面図である。

**【図 2】**

(a) は、本発明のハニカム構造体を構成する抄造シートを模式的に示す斜視図であり、(b) は、(a) に示す抄造シートを積層してハニカム構造体を作製する様子を示す斜視図である。

**【図 3】**

本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

**【図 4】**

従来のハニカムフィルタを模式的に示す斜視図である。

**【図 5】**

(a) は、図 4 に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材を示す斜視図であり、(b) は、(a) に示した多孔質セラミック部材の B-B 線断面図である。

**【図 6】**

(a) は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図であり、(b) は、本発明のハニカム構造体のさらに別の一例を模式的に示す斜視図である。

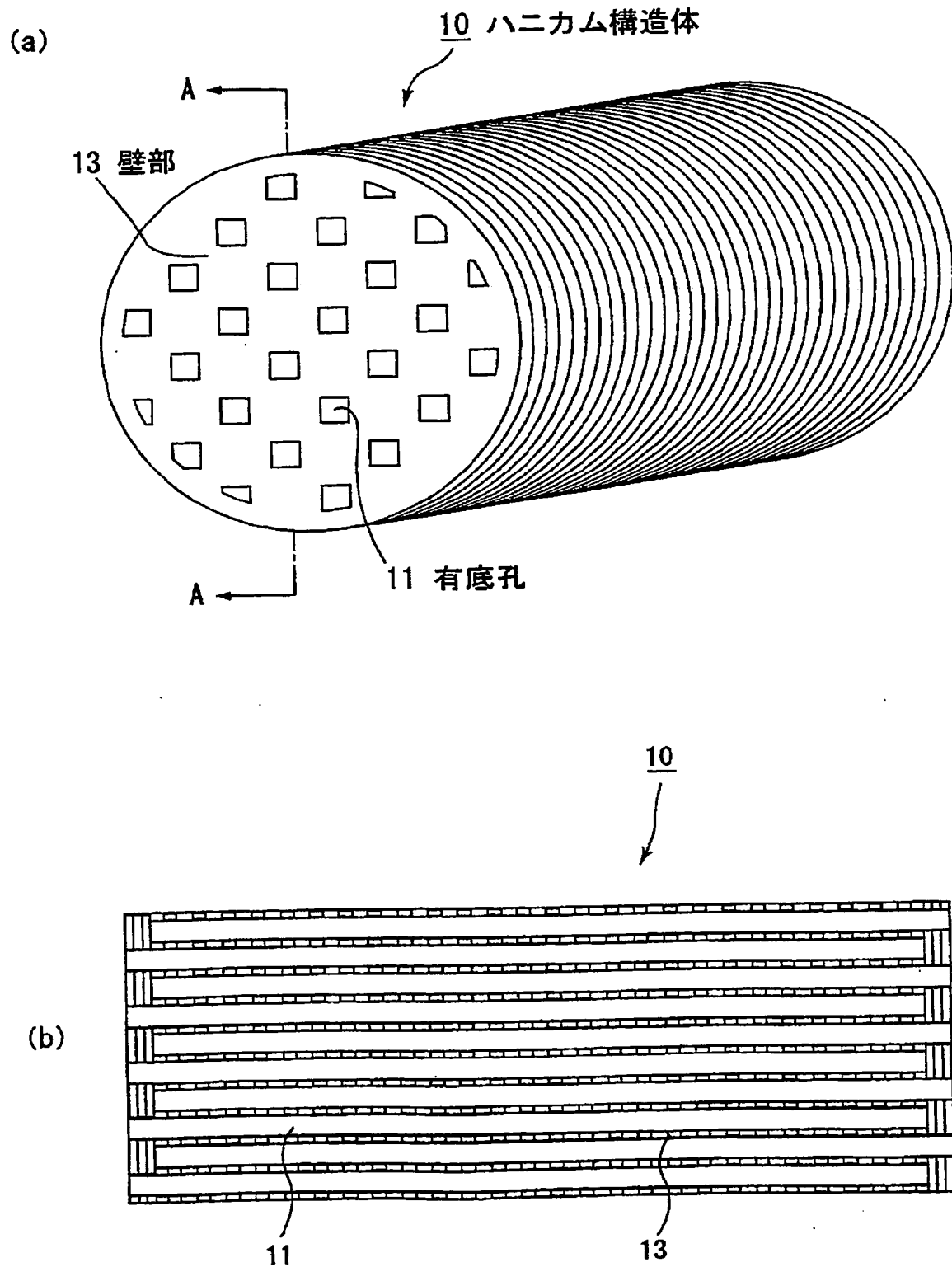
**【符号の説明】**

- 1 0   ハニカム構造体
- 1 0 a、1 0 b   抄造シート
- 1 1   有底孔（貫通孔）
- 1 3   壁部
- 2 0   ハニカム構造体
- 2 3   ケーシング
- 2 0 0   排気ガス浄化装置

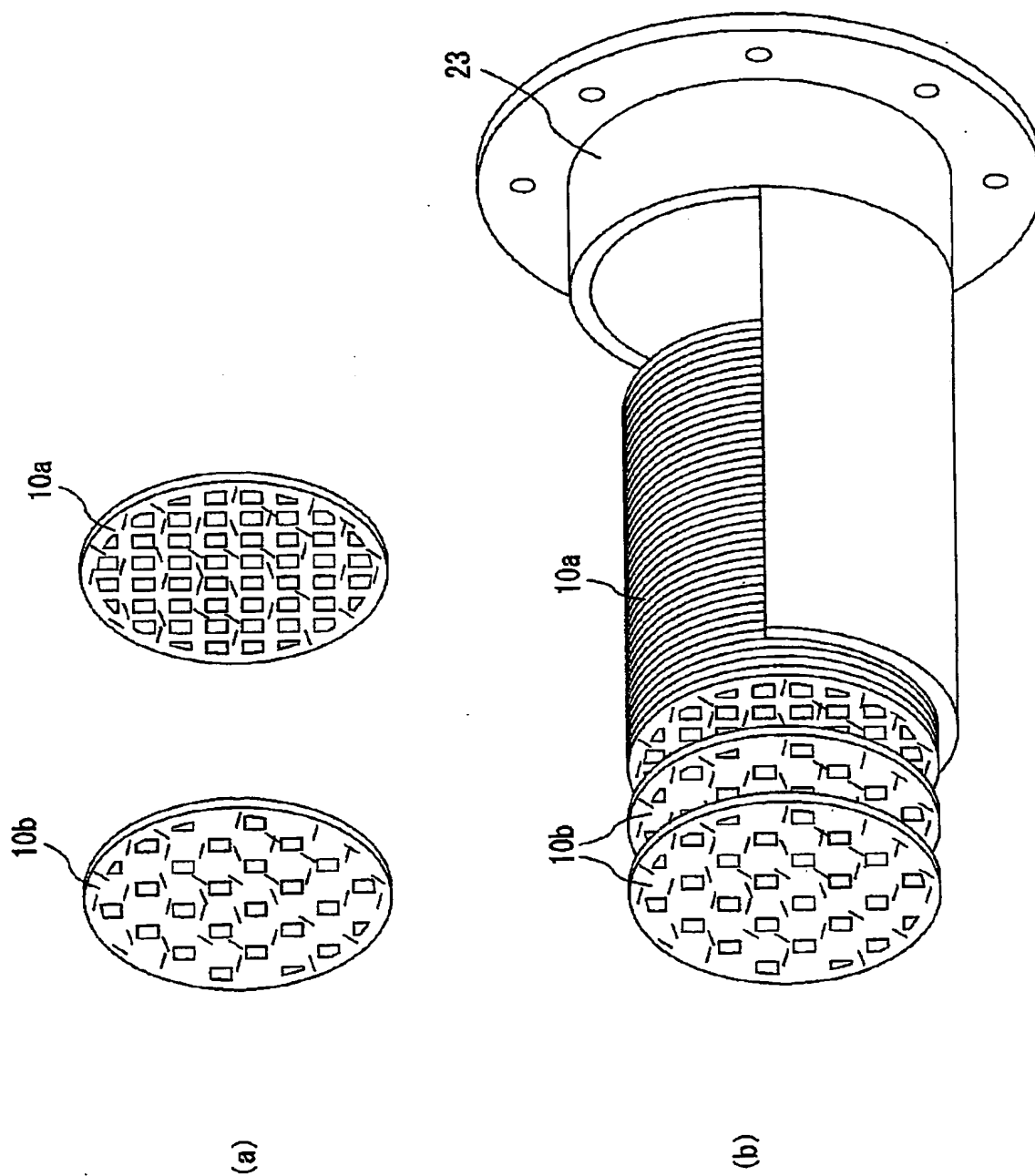
【書類名】

図面

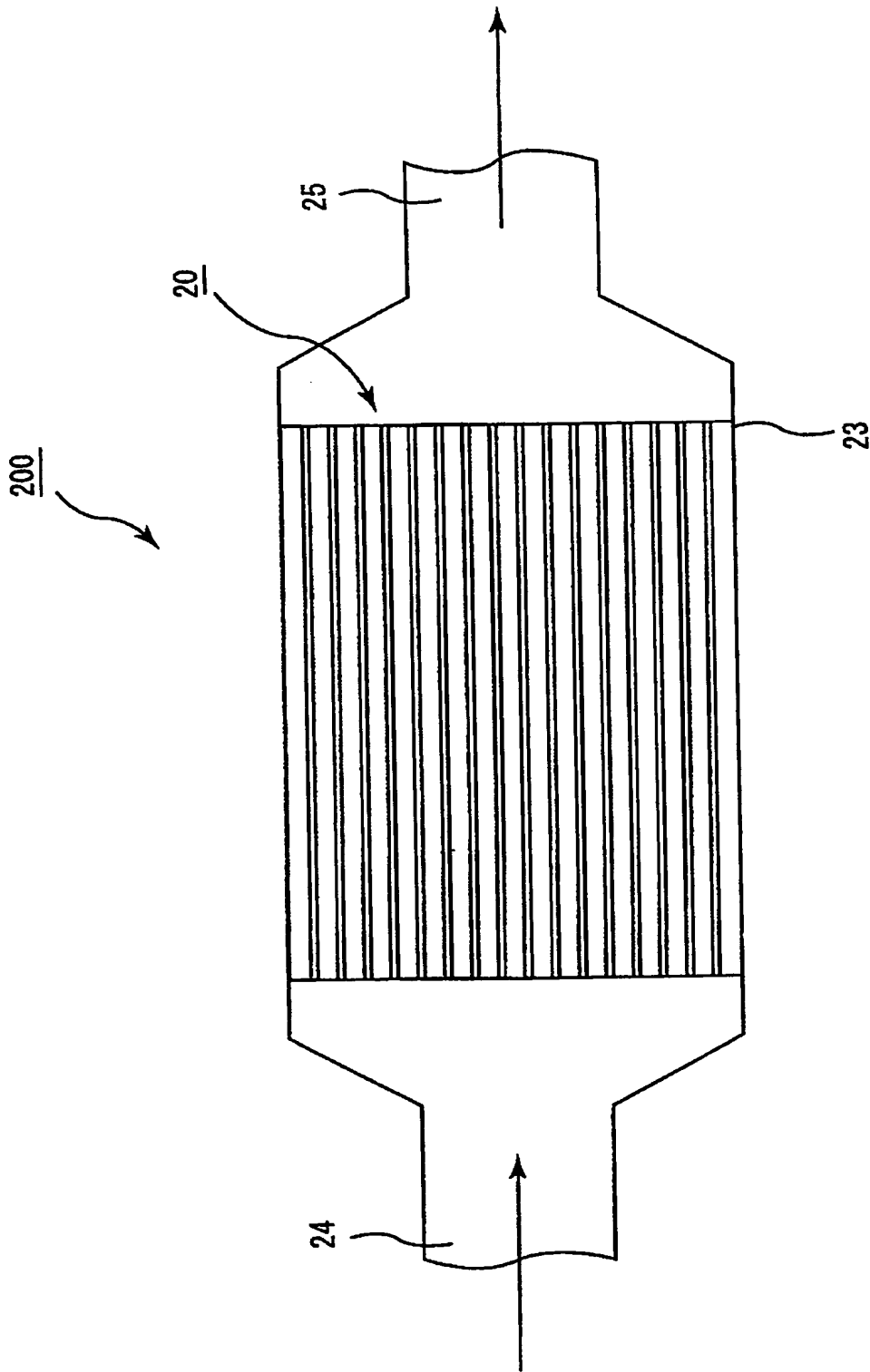
【図 1】



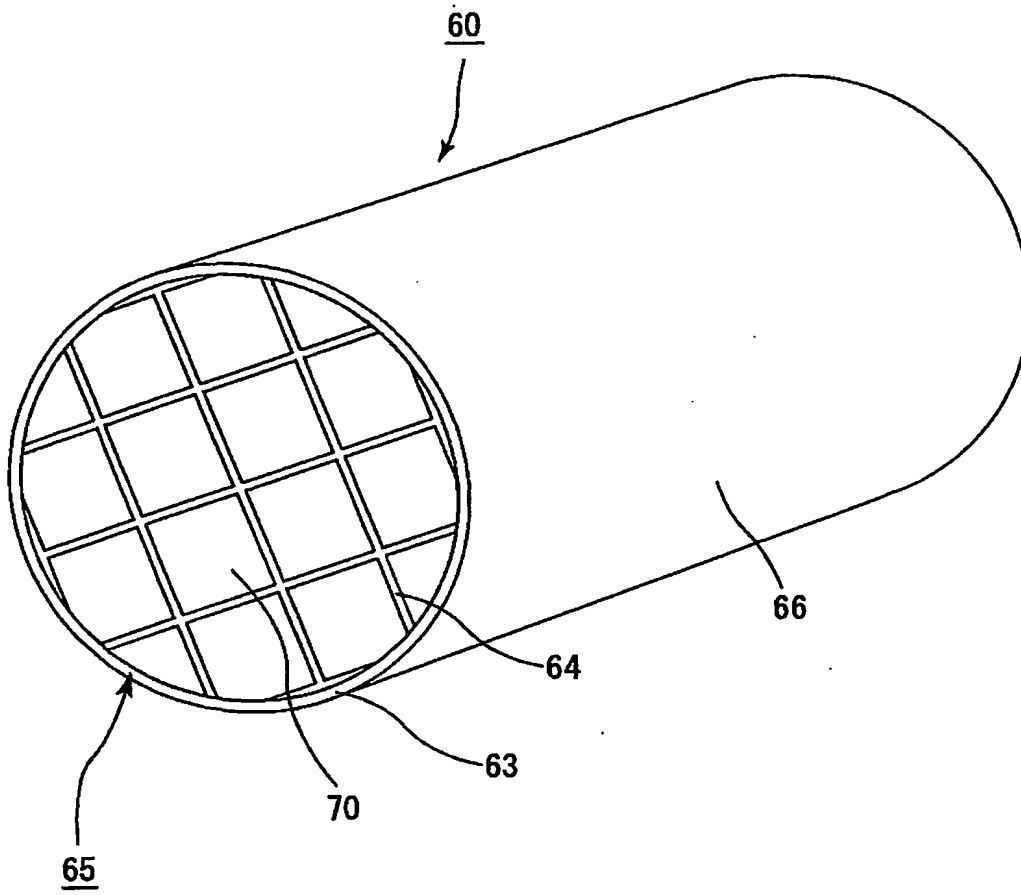
【図 2】



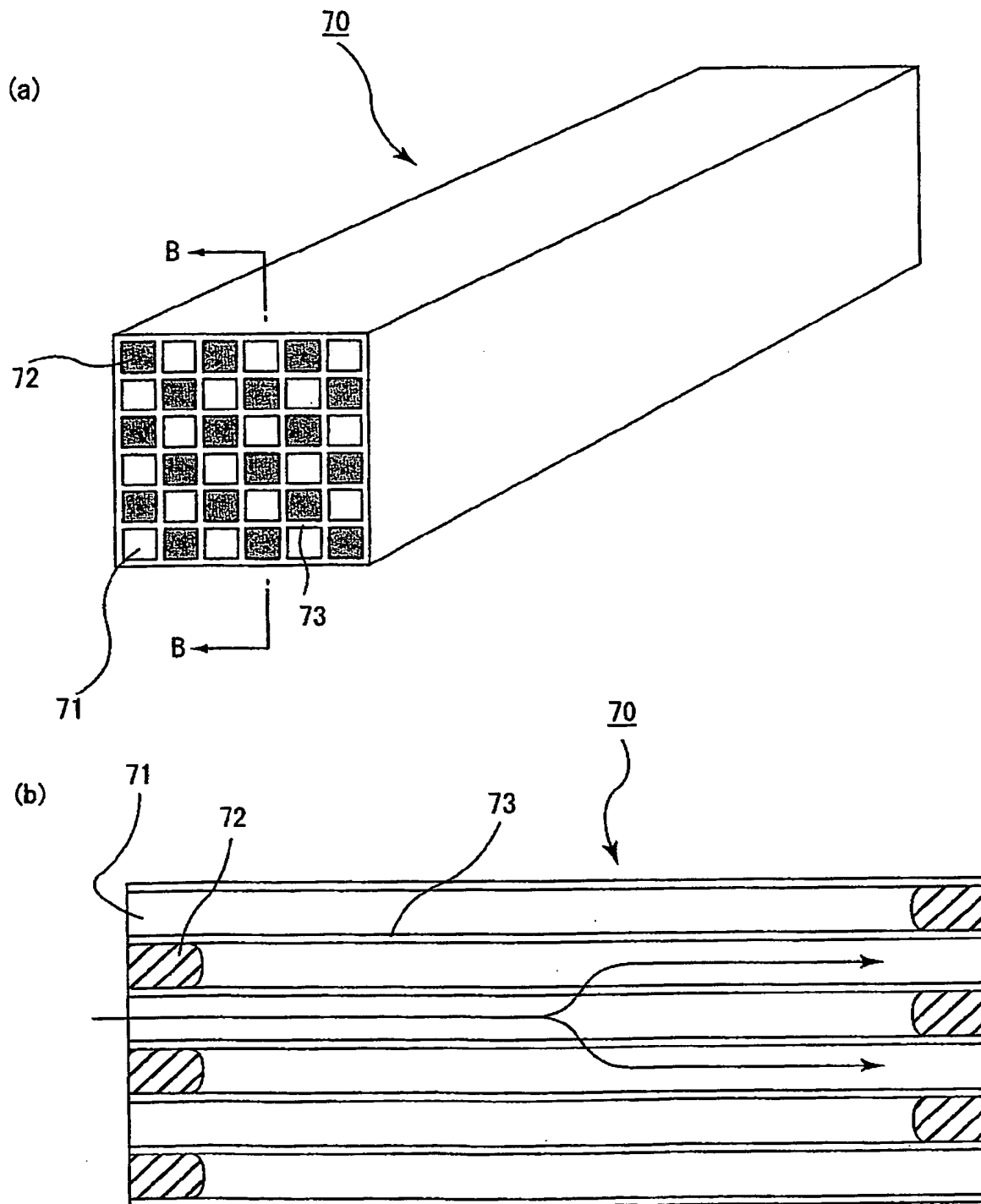
【図 3】



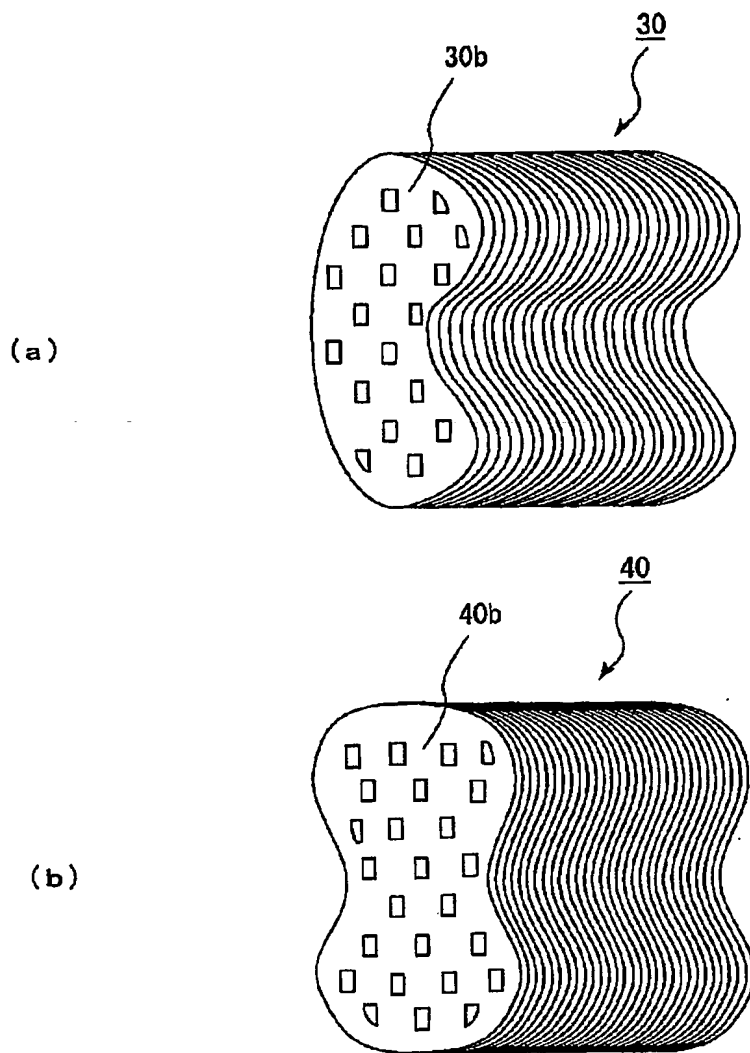
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱応力により損傷しにくく、再生処理を均一に行うことができるとともに、十分な強度を有する高気孔率のハニカム構造体を提供すること。

【解決手段】 主に無機繊維からなり、複数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム構造体であって、長手方向に対して、貫通孔が重なり合うように積層されてなることを特徴とするハニカム構造体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197385
受付番号	50301174375
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月15日

特願 2003-197385

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名

イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**